

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335346

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl. C07C309/82
C07C303/02
C08F 16/14
C25B 13/08
H01M 8/02

(21)Application number : 10-139745

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : YOSHIYAMA TAKASHI
UEDA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF PERFLUOROALKYLVINYL ETHER DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for inexpensively producing a perfluoroalkylvinyl ether derivative having a functional group in high yield.

SOLUTION: A perfluoroalkylvinyl ether iodide compound represented by formula I [Y is fluorine atom or trifluoromethyl group; (n) is an integer of 1-3] is reacted with a thiocyanic acid salt in a polar solvent and the resultant intermediate product having SCN group is oxidized to convert SCN group to SO₂Cl group and the resultant compound is treated with an alkali metal fluoride to produce the object perfluoroalkylvinyl ether derivative represented by formula II [Y is same as above].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula (A) Formula characterized by processing with fluoride alkali metal after making a thiocyanate act in a polar solvent at the iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound expressed, oxidizing the intermediate product which has obtained -SCN radical and making -SCN radical into a -SO₂Cl radical (B) The manufacture approach of a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative expressed.

[Formula 1] CF₂=CF(OCF₂CFY) nOCF₂CF₂I (A) CF₂=CF(OCF₂CFY) nOCF₂CF₂SO₂F (B [Y expresses a fluorine atom or a trifluoromethyl radical among formula (A) and (B), and n expresses the integer of 1-3])

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a functional group (-SO₂F). It is related with the manufacture approach of the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which it has.

[0002]

[Description of the Prior Art] Functional group (-SO₂F) The perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which it has is a sulfonic group (-SO₃H). It is useful as a monomer for manufacturing the ion exchange membrane which it has, and the high molecular compound which has functionality can be manufactured by copolymerizing with fluorine system monomers, such as tetrafluoroethylene. This functional polymer compound can consider the various usage based on the ion-exchange property of a sulfonic group, and is used for a fuel cell, moisture solution equipment, etc. as solid-state polyelectrolyte film. The former and above-mentioned functional group (-SO₂F) As the manufacture approach of the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which it has, it is a functional group (-SO₂F). The acid fluoride (CFOCF₂SO₂F) which it has is made to react with hexafluoro propene oxide (HFPO), the obtained epoxy addition product is pyrolyzed, and it is a functional group (-SO₂F). The method of manufacturing the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which it has is learned.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the manufacture approach of a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative of having such a functional group has the problem that cost will become high since it is as follows.

** Many special processes are needed for composition of the acid fluoride which has the functional group which is a raw material, and acquisition of these raw material chemicals is difficult for it.

** When the epoxy addition product which has the functional group of a raw material tends to be pyrolyzed and it is going to compound the specified substance, since the compound which changed with ring closure is produced, yield is low.

This invention does not have fear of generating of ring closure used as the key factor to which yield is reduced in said conventional technique, and the approach of manufacturing cheaply the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which has the target functional group by high yield is offered.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is a formula (A). Formula characterized by processing with fluoride alkali metal after making a thiocyanate act in a polar solvent at the iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound expressed, oxidizing the intermediate product which has obtained -SCN radical and making -SO₂Cl radical (B) It is the manufacture approach of a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative expressed.

[Formula 2] CF₂=CF(CF₂OCF₂CF₂) nOCF₂CF₂CF₂ nOCF₂CF₂SO₂F (B) [Y expresses a fluorine atom or a trifluoromethyl radical among formula (A) and (B), and n expresses the integer of 1-3]]

[0005]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/08/05

JP,11-335348A (DETAILED DESCRIPTION)

3/4 ページ

becomes low and being connected with performance degradation, it is because it is not industrially desirable in respect of equipment and its actuation.

[0012] -SO₂F of this invention The copolymer which carried out copolymerization of the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which has a radical to fluorine system olefins is -SO₂F. It is a sulfonic group (-SO₃H) by being a copolymer containing a radical and carrying out acid treatment of this copolymer. It can consider as the copolymer to contain. The copolymer which has this sulfonic group is useful as functional polymer compounds, such as ion exchange membrane, and can be applied as the diaphragm of a hydrophilic property, a demarcation membrane, and ion exchange membrane.

[0013]

[Example] Hereafter, the example which shows the effectiveness of this invention is explained with the example of a comparison.

(Example of reference) the 300ml three-neck flask to which the stirrer, the condenser, and the dropping funnel were attached — 100ml of tetraethylene glycol wood ether, and a caesium full ora — the id — 1.5g was put in and the temperature in a container was kept at 0 degree C. Next, iodation difluoro acetyl full ORAIDO (ICF₂CF₂O) 22.4g was dropped slowly, stirring, and it considered as the caesium alkoxide compound. Next, it is a formula (C) by oily matter's generating in a lower layer, if 33.2g of HFPO(s) is added and they are made to react, and carrying out distillation purification of this oily matter, cooling a cold trap at -80 degrees C. The compound generated 28.9g. Next, it is a formula (D) by removing ethyl alcohol, considering as a solid and performing decarboxylation under 250-degree C heating, after adding ethyl alcohol solution 10wt% of a sodium hydroxide to this compound and considering as carboxylate. It was obtained 19.8g of olefin compounds.

[Formula 3] FOCCF(CF₃) OCF₂CF(CF₃) OCF₂CF₂ (C) CF₂=CFOCF₂CF(CF₃) OCF₂CF₂ (D)

[0014] (Example 1) It is said formula (D) to a 300ml three-neck flask as 100ml of dimethyl sulfoxide, and an iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound. 10g and 3.9g of potassium thiocyanates are put in, and the compound was made to react at 120 degrees C for 8 hours, stirring violently. After reaction termination, lower layer oily matter is separated, distilled water is added, this solution is put in a 300ml proof-pressure container, and chlorine gas was blown to G the pressure of 3kg/cm², and was made to react at a room temperature for 5 hours. After carrying out separation purification of the lower layer oily matter of reaction mixture, 1.7g of sodium fluorides was added and the ether extract of the product was carried out. Formula transparent and colorless by carrying out distillation purification after distilling a solvent out of the obtained solution (E) 7.1g of perfluoro-alkyl vinyl ether derivatives expressed was obtained. Formula (D) Formula on the basis of a compound (E) The yield of a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative was 80%. The obtained compound checked that it was the structure of a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative by the infrared absorption spectrum and NMR spectrum measurement.

[Formula 4] CF₂=CFOCF₂CF(CF₃) OCF₂CF₂SO₂F (E) [0015] (Example 2) It sets in the example 1 and is a formula (D) as an iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound. It is a formula (F) instead of a compound. The same actuation as an example 1 was performed except having added 13.1g of compounds. Consequently, formula which is a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative (G) 10.2g of compounds was obtained (84% of yield).

[Formula 5]

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃) OCF₂CF(CF₃) OCF₂CF₂ (F) CF₂=CFOCF₂CF(CF₃) OCF₂CF(CF₃) OCF₂CF₂SO₂F (G) [0016] (Example 3) In the example 1, the potassium thiocyanate was operated like the example 1 except 5.8g having added. Formula which is a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative as a result (E) 8.5g of compounds was obtained (73% of yield).

[0017] (Example 4) In the example 1, it was operated like the example 1 except having added dimethylformamide as a solvent. Formula which is a perfluoro-alkyl vinyl ether derivative as a result (E) 6.7g of compounds was obtained (75% of yield).

[0018] (Application 1) 100ml of deoxidation water is put in into the autoclave made from stainless steel of 300ml of content volume, and it is said formula (E) in this. 10g and 0.4g of ammonium peroxydisulfates were added for the compound, tetrafluoroethylene gas permuted the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/08/05

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of the manufacture approach of the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative concerning this invention is explained. It sets to the approach of this invention and is said formula (A) first. The iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound and thiocyanate which are expressed are made to react in a polar solvent. Although a potassium thiocyanate, a sodium thiocyanate, thiocyanic acid calcium, etc. can be used as a thiocyanate, the point of reaction yield to especially a potassium thiocyanate is suitable. Although there are an acetonitrile, a sulfolane, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, hexamethylphosphoric triamide, etc. as a polar solvent to be used, there is little generation of a by-product and the dimethyl sulfoxide and dimethylformamide from which high yield is obtained are desirable.

[0006] The addition of the thiocyanate to an iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound has the desirable range of 1-3, especially 1.5-2.5 at a mole ratio. A reaction does not fully progress [the amount of a thiocyanate] by the mole ratio less than one, but an unreacted iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound tends to remain, and on the other hand, there is no reaction top merit only by an unnecessary thiocyanate increasing in the system of reaction, in exceeding 3 by the mole ratio, and, also industrially, it becomes cost high, and is both because it is not desirable.

[0007] formula (A) which serves as a raw material here the iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound expressed — for example, iodation difluoro acetyl full ORAIDO (ICF₂CF₂O) an acid full ora [like] — the id — a compound and HFPO — the inside of tetraethylene glycol wood ether — a caesium full ora — the id can be made to be able to react as a catalyst and it can obtain by pyrolyzing the obtained compound at 250 degrees C after alkali treatment.

[0008] said acid full ora — the id — the reaction temperature at the time of making a compound and HFPO react usually has the desirable range of 20-100 degrees C, although the desirable range is suitably adopted by the class of raw material etc. It is because it is necessary to use a pressurized container, a facility becomes large-scale and it is not industrially desirable, if it becomes that this is less than 20 degrees C late low going on [of a reaction] yield and reaction temperature is made high on the other hand exceeding 100 degrees C.

[0009] After making an iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound and a thiocyanate react, the acquired resultant (intermediate product which has -SCN radical) is oxidized, and -SCN radical is transformed to a -SO₂Cl radical. Generally the chlorine gas of the amount of 1-10 is blown by the mole ratio to said intermediate product, at a room temperature, it is made to react for 1 to 8 hours, and sulfonyl chloride is formed (transformation of a -SO₂Cl radical), subsequently, the thing which you add and is made for fluoride alkali metal, such as a sodium fluoride of the amount which is equivalent to 1-3 by the mole ratio to this sulfonyl chloride compound, a potassium fluoride, and lithium fluoride, to react — a sulfonyl full ora — the id — radical (-SO₂F) The perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which it has can be obtained. A reaction does not fully progress that the amount of the fluoride alkali metal to a sulfonyl chloride compound is less than one in a mole ratio, but an unreacted sulfonyl chloride compound remains, and on the other hand, there is no reaction top merit only by unnecessary fluoride alkali metal increasing in number in the system of reaction, in exceeding 3 by the mole ratio, and, also industrially, it becomes cost high, and is not [both] desirable.

[0010] It is -SO₂F as a functional group obtained by the approach of this invention.

Copolymerization of the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative which has a radical can be carried out to other fluorine system olefins in an aqueous medium using a peroxide system initiator, and it can obtain a copolymer. In manufacture of a copolymer, polymerization temperature has 30 to desirable 100 degrees C. This is because a facility becomes large-scale and it is not industrially desirable, even if copolymerization is suppressed as temperature is less than 30 degrees C, and it cannot obtain the target copolymer but it heats on the other hand exceeding 100 degrees C.

[0011] Moreover, the polymerization pressure force has desirable G 2-10kg/cm². This is because it is difficult to maintain to the speed with which it can be satisfied of the rate of a copolymerization reaction practically in 2kg/cm² of pressures being the application of pressure of under G and it cannot obtain the target copolymer. On the other hand, even if a pressure pressurizes 10kg/cm² exceeding G, while the functional-group concentration in a copolymer

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/08/05

JP,11-335348A (DETAILED DESCRIPTION)

4/4 ページ

inside of a container, 3kg/cm² G was held, and it was made to react at 60 degrees C under stirring for 8 hours. The products which emit unreacted tetrafluoroethylene gas and are distributed underwater were collected after reaction termination, and 8.8g of copolymers was obtained. This copolymer is a functional group (-SO₂F) by the infrared absorption spectrum and NMR spectrum measurement. It checked that it was concentration 5% of the copolymer of 30 mola. In addition, functional-group concentration makes the amount of unit repeats of a copolymer 100%, and displays the content of the monomer which has a functional group in it by mol %.

[0019] (Application 2) 100ml of deoxidation water is put in into the autoclave made from stainless steel of 300ml of content volume, and it is said formula (G) in this. 10g and 0.3g of ammonium peroxydisulfates were added for the compound, tetrafluoroethylene gas permuted the inside of a container, 3kg/cm² G was held, and it was made to react at 60 degrees C under stirring for 8 hours. The products which emit unreacted tetrafluoroethylene gas and are distributed underwater were collected after reaction termination, and 7.6g of copolymers was obtained. This copolymer is a functional group (-SO₂F) by the infrared absorption spectrum and NMR spectrum measurement. It checked that it was concentration 5% of the copolymer of 27 mola.

[0020]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is said formula. It is a formula by making a thiocyanate act in a polar solvent at the iodation perfluoro-alkyl vinyl ether compound expressed with (A), and processing with fluoride alkali metal, after oxidizing the intermediate product which has a -SO₂Cl radical for obtained -SCN radical and making -SCN radical into a -SO₂Cl radical. It becomes possible high yield and to obtain cheaply about the perfluoro-alkyl vinyl ether derivative expressed with (B). Moreover, the obtained perfluoro-alkyl vinyl ether derivative is copolymerized with a fluorine system olefin, and it is -SO₂F further. It is -SO₃H about a radical. By changing into a radical, a functional polymer compound useful as the diaphragm of a hydrophilic property, a demarcation membrane, and ion exchange membrane can be obtained.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/08/05

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-335346

(43)公開日 平成11年(1999)12月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 309/82		C 0 7 C 309/82
303/02		303/02
C 0 8 F 16/14		C 0 8 F 16/14
C 2 5 B 13/08	3 0 1	C 2 5 B 13/08 3 0 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02 P
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)		

(21)出願番号 特願平10-139745

(22)出願日 平成10年(1998)5月21日

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 ▲吉▼山 隆士

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(72)発明者 上田 隆

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工株式会社基盤技術研究所内

(74)代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54)【発明の名称】 ペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 官能基を有するペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を、高収率で安価に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 式(A) で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SCN基を-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法。

【化1】 $CF_2=CF(OCF_2CFY)nOCF_2CF_2I$ (A)

$CF_2=CF(OCF_2CFY)nOCF_2CF_2SO_2F$ (B)

〔式 (A),(B)中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1~3の整数を表す〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法。



【式(A),(B)中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体は、スルホン酸基(-SO₃H) を有するイオン交換膜を製造するためのモノマーとして有用であり、テトラフルオロエチレンなどのフッ素系モノマーと共重合することで、機能性を有する高分子化合物を製造することができる。この機能性高分子化合物はスルホン酸基のイオン交換特性に基づいて様々な利用方法が考えられており、固体高分子電解質膜として燃料電池や水分解装置などに使用されている。従来、上記官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法として、官能基(-SO₂F) を有する酸フッ化物(CFOCF₂SO₂F)をヘキサフルオロプロペンオキサイド(HFPPO)と反応させ、得られたエポキシ付加物を熱分解して、官能基(-SO₂F) を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を製造する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような官能基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法は、次のような理由からコストが高くなってしまうという問題がある。

① 原料である官能基を有する酸フッ化物の合成には、多くの特殊な工程が必要となり、また、これらの原料薬品の入手が難しい。

② 原料の官能基を有するエポキシ付加物を熱分解して目的物を合成しようとする、環化反応により異なった化合物を生じるため収率が低い。

本発明は、前記従来技術において収率を低下させる主要因となっている環化反応の発生のおそれがなく、目的とする官能基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を、高収率で安価に製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を有する中間生成物を酸化して-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することを特徴とする式(B) で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法である。



【式(A),(B)中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、nは1～3の整数を表す】

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係るベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の製造方法の実施形態を説明する。本発明の方法においては、先ず前記式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物とチオシアン酸塩とを極性溶媒中で反応させる。チオシアン酸塩としてはチオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム等が使用できるが、反応収率の点からチオシアン酸カリウムが特に好適である。使用する極性溶媒としてはアセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミドなどがあるが、副生成物の生成が少なく、高収率が得られるジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが好ましい。

【0006】 ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に対するチオシアン酸塩の添加量は、モル比で1～3、特に1.5～2.5の範囲が好ましい。チオシアン酸塩の量がモル比で1未満では反応が十分に進まず、未反応のヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物が残留しやすく、一方、モル比で3を超える場合には、反応系中に不要なチオシアン酸塩が増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、ともに好ましくないからである。

【0007】 ここで原料となる式(A) で表されるヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物は、例えば、ヨウ化ジフルオロアセチルフルオリド(ICF₂FO)のような酸フルオリド化合物とHFPPOとをテトラエチレングリコールジメチルエーテル中でセシウムフルオリドを触媒として反応させ、得られた化合物をアルカリ処理後、250℃で熱分解することによって得ることができる。

【0008】 前記酸フルオリド化合物とHFPPOとを反応させる際の反応温度は、原料の種類などによって好ましい範囲が適宜採用されるが、通常は20～100℃の範囲が好ましい。これは、20℃未満であると反応の進行が遅く収率は低くなり、一方、反応温度を100℃を超えて高くすると圧力容器を使用する必要があり、設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0009】ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物とチオシアン酸塩とを反応させた後、得られた反応生成物(-SCN基を有する中間生成物)を酸化して-SO₂Cl基を-SO₂F基に変換させる。一般的には前記中間生成物に対しモル比で1~10の量の塩素ガスを吹き込んで、室温で1~8時間反応させてスルホニルクロライド化(-SO₂Cl基の導入)する。次いで、このスルホニルクロライド化合物に対しモル比で1~3に相当する量のフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウムなどのフッ化アルカリ金属を添加して反応させることにより、スルホニルフルオライド基(-SO₂F)を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を得ることができる。スルホニルクロライド化合物に対するフッ化アルカリ金属の量がモル比で1未満であると反応が十分に進まず、未反応のスルホニルクロライド化合物が残り、一方、モル比で3を超える場合には、反応系中に不要なフッ化アルカリ金属が増えるのみで反応上メリットがなく、工業的にもコスト高となり、ともに好ましくない。

【0010】本発明の方法によって得られる官能基として-SO₂F基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体は、ベルオキシド系開始剤を用いて水性媒体中で他のフッ素系オレフィン類と共重合させ、共重合体を得ることができる。共重合体の製造において、重合温度は30℃から100℃が好ましい。これは、温度が30℃未満であると共重合が抑えられ、目的とする共重合体を得ることができず、一方、100℃を超えて加熱しても設備が大がかりとなってしまう、工業的に好ましくないからである。

【0011】また、重合圧力は2~10kg/cm²Gが望ましい。これは、圧力が2kg/cm²G未満の加圧であると、共重合反応の速度を実用上満足できる速さに維持することが困難で、目的とする共重合体を得ることができないからである。一方、圧力が10kg/cm²Gを超えて加圧しても、共重合体中の官能基濃度が低くなり、性能の低下につながるともに、工業的にも装置及びその操作の点で好ましくないからである。

【0012】本発明の-SO₂F基を有するベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体をフッ素系オレフィン類と共重合させた共重合体は、-SO₂F基を含有する共重合体であり、この共重合体を酸処理することでスルホン酸基(-SO₃H)を含有する共重合体とすることができる。このスルホン酸基を有する共重合体はイオン交換膜などの機能性高分子化合物として有用であり、親水性の隔膜、分離膜、イオン交換膜として応用が可能である。

【0013】

【実施例】以下、本発明の効果を示す実施例を比較例とともに説明する。

(参考例) 攪拌器、冷却器及び滴下ロートの付いた300ミリリットルの三つ口フラスコにテトラエチレングリコールジメチルエーテル100ミリリットル、セシウム

フルオライド1.5gを入れ容器内の温度を0℃に保った。次に、攪拌しながらヨウ化ジフルオロアセチルフルオライド(CF₃CF₂O)22.4gをゆっくりと滴下して、セシウムアルコキシド化合物とした。次に、コールドトラップを-80℃に冷却しながら、HFPOを33.2g加えて反応させると下層に油状物が生成し、この油状物を蒸留精製することにより式(C)の化合物が28.9g生成した。次にこの化合物に水酸化ナトリウムのエチルアルコール溶液10wt%を加えてカルボン酸塩とした後、エチルアルコールを除去して固形物とし、250℃の加熱下、脱炭酸反応を行うことにより式(D)のオレフィン化合物19.6g得られた。

【化3】FOCCF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (C)

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (D)

【0014】(実施例1) 300ミリリットルの三つ口フラスコにジメチルスルホキシド100ミリリットル、ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物として前記式(D)の化合物を10g、チオシアン酸カリウムを3.9g入れ、激しく攪拌しながら120℃で8時間反応させた。反応終了後、下層の油状物を分離して蒸留水を加え、この溶液を300ミリリットルの耐圧容器に入れ塩素ガスを圧力3kg/cm²Gまで吹き込んで室温で5時間反応させた。反応液の下層の油状物を分離精製した後、フッ化ナトリウムを1.7g加え生成物をエーテル抽出した。得られた溶液から溶媒を留去した後、蒸留精製することで無色透明の式(E)で表されるベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体7.1gが得られた。式(D)の化合物を基準とした式(E)のベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の収率は80%であった。得られた化合物は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体の構造であることを確認した。

【化4】CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F (E)

【0015】(実施例2) 実施例1において、ヨウ化ベルフルオロアルキルビニルエーテル化合物として式(D)の化合物の代わりに式(F)の化合物を13.1g添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。その結果、ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である式(G)の化合物が10.2g得られた(収率84%)。

【化5】

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂I (F)

CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F (G)

【0016】(実施例3) 実施例1において、チオシアン酸カリウムを5.8g添加した以外は、実施例1と同様に操作した。その結果ベルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体である式(E)の化合物6.5gが得られた(収率73%)。

【0017】(実施例4) 実施例1において、溶媒としてジメチルホルムアミドを添加した以外は、実施例1と同様に操作した。その結果ベルフルオロアルキルビニル

エーテル誘導体である式(E)の化合物が6.7g得られた(収率75%)。

【0018】(応用例1)内容積300ミリリットルのステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水100ミリリットルを入れ、この中に前記式(E)の化合物を10g、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.4gを加え、容器内をテトラフルオロエチレンガスで置換して3kg/cm²Gを保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して水中に分散している生成物を回収し、共重合体8.8gを得た。この共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基(-SO₂F)濃度30モル%の共重合体であることを確認した。なお、官能基濃度は共重合体の単位繰り返し量を100%とし、その中の官能基を有するモノマーの含有量をモル%で表示したものである。

【0019】(応用例2)内容積300ミリリットルのステンレス製オートクレーブ中に脱酸素水100ミリリットルを入れ、この中に前記式(G)の化合物を10g、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.3gを加え、容器内

をテトラフルオロエチレンガスで置換して3kg/cm²Gを保持し、攪拌下60℃で8時間反応させた。反応終了後、未反応のテトラフルオロエチレンガスを放出して水中に分散している生成物を回収し、共重合体7.6gを得た。この共重合体は、赤外線吸収スペクトル及びNMRスペクトル測定により、官能基(-SO₂F)濃度27モル%の共重合体であることを確認した。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、前記式(A)で表されるヨウ化ペルフルオロアルキルビニルエーテル化合物に、極性溶媒中でチオシアン酸塩を作用させ、得られた-SCN基を-SO₂Cl基を有する中間生成物を酸化して-SCN基を-SO₂Cl基とした後、フッ化アルカリ金属で処理することにより、式(B)で表されるペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体を高収率かつ安価に得ることが可能となる。また、得られたペルフルオロアルキルビニルエーテル誘導体をフッ素系オレフィンと共重合し、さらに-SO₂F基を-SO₂H基に変えることにより、親水性の隔膜、分離膜、イオン交換膜として有用な機能性高分子化合物を得ることができる。